

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-300963

(43)Date of publication of application : 23.10.1992

(51)Int.Cl.

C08L 83/06
C08G 77/06
C08G 77/18
C08L 83/14

(21)Application number : 03-350499

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 11.12.1991

(72)Inventor : LUCAS GARY MORGAN

(30)Priority

Priority number : 90 628308 Priority date : 17.12.1990 Priority country : US

(54) IMPROVED ROOM TEMPERATURE VULCANIZABLE SILICONE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide one-pack type room temperature vulcanizable silicone composition having improved application rate (extrudability and pumpability) and thixotropy properties by using a cyano-functional alkoxysilane as a treatment for silica filler.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) a reaction product of A1: 100 pts. alkoxy-terminated polydiorganosiloxane having a viscosity of 100 to 1,000,000 P (25° C), A2: 5 to 40 pts. reinforcing filler (preferably humed silica), and A3: 0.1 to 3 pts. cyano-functional polyalkoxysilane (preferably α -cyanoethyltrimethoxysilane) of formula (R3 and R4 each represent a 1-18C monovalent hydrocarbon group, R5 represents a 2-12C bivalent hydrocarbon group, and t is 0 to 3), (B) a tin condensation catalyst (preferably dibutyltin acetate), and (C) 0.1 to 10 pts. scavenger compound for hydroxy functional groups (preferably hexamethyldisilazane) plus if necessary (D) 0 to 2 pts. specified adhesion accelerator and (E) 0 to 5 pts. polyalkoxysilane for crosslinking.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-300963

(43) 公開日 平成4年(1992)10月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/06	L R U	8319-4 J		
C 0 8 G 77/06	N U B	8319-4 J		
77/18	N U G	8319-4 J		
C 0 8 L 83/14	L R X	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平3-350499	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成3年(1991)12月11日	(72) 発明者	ゲイリー・モルガン・ルーカス アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ イア、セント・アンソニー・レーン、21番
(31) 優先権主張番号	6 2 8 . 3 0 8	(74) 代理人	井理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1990年12月17日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 改良された室温硬化性シリコーン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高い適用速度 (すなわち押出及びポンプ輸送の容易性) 及び良好なチキソトロピー挙動 (すなわち垂直接合部において垂れ又はたるみを生じないこと) を併有する室温硬化性で、且スカベンジャー量の少ないシリコーンゴム組成物の提供。

【構成】 (A) ポリアルコキシ末端オルガノポリシロキサン、シリカ充填剤及びシアノ官能性ポリアルコキシシランの反応生成物; (B) 銅縮合触媒; 及び (C) ヒドロキシ基用スカベンジャーの混合物を含有してなるオルガノポリシロキサン組成物、好ましい実施態様においては、該組成物はさらに架橋用ポリアルコキシシラン及び接着促進用ポリアルコキシシランを含有する。

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
$$(R^3O)_{1-x} - \overset{\overset{R^4}{|}}{Si} - R^5 C \equiv N$$

10

$$(R^I)_2 - S_1 \left[\begin{array}{c} \text{---O---C---} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad R^I \quad R^I \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{---O---C---} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad R^I \quad R^I \end{array} \right]$$

30

$$(R^{11}O)_{n-1}-Si(R^{12})-R^{14}OR^{13}-CH(R^{15})-CH(R^{16})$$

—522—

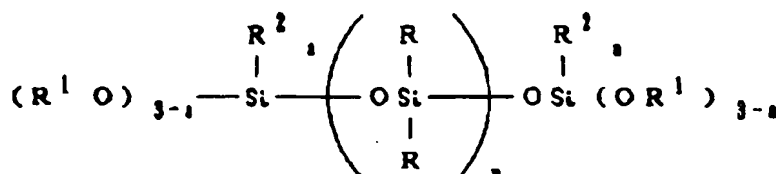
3

もつエポキシ官能性ポリアルコキシシランである請求項1記載の組成物。

【請求項7】 ポリアルコキシシラン架橋剤がメチルトリメトキシシランである請求項1記載の組成物。

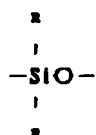
【請求項8】 シアノ官能性ポリアルコキシシランを約0.2ないし約1.0部の範囲の量で存在させる請求項1記載の組成物。

*



(式中、各R、R¹及びR²はそれぞれメチル基であり、nは約50ないし約2500の範囲の整数であり、そしてaは0又は1の整数である)をもつポリジオルガノシロキサン100部；ただし該ポリジメチルシロキサンは(a)実質的に無水の条件下、0℃ないし180℃の範囲の温度において、つぎの成分(i) - (iii)：

(i) 式：



(式中、RはC₁₋₁₅の一価の置換又は非置換炭化水素基である)の化学結合単位から本質的になるシラノール末端ポリジオルガノシロキサン100部、(ii)架橋剤0ないし10部、及び(iii)ルイス酸と置換グアニジン、アミン及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物との組合せからなる末端キャッピング用触媒の有効量、の混合物を含んでなる室温硬化性物質をシラノール末端ポリジオルガノシロキサンの末端カップリングを達成するに十分な時間攪拌し、そして(b)工程(a)の混合物を(iv)ヒドロキシル基用のシラザンスカベンジャーの有効量と接触させることからなる方法によって製造されたものとする；

(2) ヒュームドシリカ充填剤約15ないし約20部；及び

(3) β-シアノエチルトリメトキシシラン約0.3ないし約0.8部；を含んでなる混合物を約75℃の温度で約30分間攪拌することによって得られる生成物；

(B) ジブチル錫ジアセテート約0.2ないし約0.4部；

(C) ヘキサメチルジシラザン約1.0ないし約2.0部；

(D) ギャングリシドキシプロピルトリメトキシシラン約1ないし約2部；及び

(E) メチルトリメトキシシラン約0ないし約5部を含有してなる改良された押出速度及びチキソトロピー

4

* 【請求項9】 重量で、つぎの成分(A) - (E)；
(A) 重量で、

(1) 25℃で約100ないし約1,000,000センチポイズの粘度をもち、各重合体鎖末端の珪素原子が少なくとも2個のアルコキシ基を末端置換基として有しかつ一般式：

【化3】

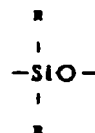
挙動をもつ室温硬化性シリコン組成物。

【請求項10】 つぎの工程：

(I) 重量でつぎの成分(1) - (3)：

(1) 25℃で約100ないし約1,000,000センチポイズの粘度をもち、各重合体鎖末端の珪素原子が少なくとも2個のアルコキシ基を末端置換基として有しかつオルガノ基がC₁₋₁₅の一価の炭化水素基であるポリジオルガノシロキサン100部；ただし該ポリジオルガノシロキサンは(a)実質的に無水の条件下0℃ないし180℃の範囲の温度で、つぎの成分(1) - (iii)：

(1) 式：



(式中、RはC₁₋₁₅の一価の置換又は非置換炭化水素基である)の化学結合単位から本質的になるシラノール末端ポリジオルガノシロキサン100部；

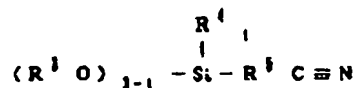
(ii) 架橋剤0ないし10部；及び

(iii) ルイス酸と置換グアニジン、アミン及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物との組合せからなる末端キャッピング用触媒の有効量；の混合物を含んでなる室温硬化性物質をシラノール末端ポリジオルガノシロキサンの末端カップリングを達成するに十分な時間攪拌しそして(b)工程(a)の混合物を(iv)ヒドロキシル基用のシラザンスカベンジャーの有効量と接触させることからなる方法によって製造されたものとする；

(2) 補強用充填剤約5ないし約20部；及び

(3) 式：

【化4】



(式中、各R¹及びR²は独立的に1ないし約18個の

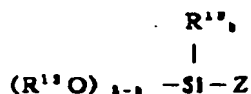
5

炭素原子をもつ一面の炭化水素基又は置換炭化水素基であり、 R^1 は C_{1-12} の二面の炭化水素基であり、そして b は約0ないし約3の範囲の数である)をもつシアノ官能性ポリアルコキシシラン約0.1ないし約3部;を含んでなる混合物、すなわち(1)、(2)及び(3)を含んでなる混合物を50℃を超える温度で充填剤上のヒドロキシル基のシリル化を達成するに十分な時間撹拌し;そして(II)工程(I)の反応生成物(A)を、つぎの成分(B)-(E):

(B) 錫縮合触媒の有効量;

(C) ヒドロキシル官能基用のスカベンジャー化合物約0.1ないし約10.0部;

(D) 一般式:



(式中、 R^{12} 及び R^{13} は C_{1-12} の一面の炭化水素基であり、Zはさらにエーテル、エポキシ、イソシアナト、シアノ、アクリルオキシ及びアシルオキシ基からなる群から選んだ官能基で置換され得る飽和、不飽和又は芳香族炭化水素残基であり、そして n は0ないし3である)をもつ接着促進剤約0ないし約2部;及び

(E) 架橋用ポリアルコキシシラン約0ないし約5部;と無水の条件下で十分混合する;工程からなる、改良された押出速度及びチキソトロピー挙動をもつ貯蔵安定性の室温硬化性シリコン組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一液型室温硬化性シリコンゴム組成物に関する。特に本発明は一液型室温硬化性シリコンゴム組成物の適用速度及びチキソトロピー挙動を改良する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高い適用速度(すなわち押出及びポンプ輸送の容易性)及び良好なチキソトロピー挙動(すなわち垂直接合部において垂れ又はたるみを生じないこと)を併有する室温硬化性(RTV)シリコンゴム組成物は市場において顕著な利点を有する。したがって高い適用速度及び良好なチキソトロピー挙動を併有する一液型RTVシリコンゴム組成物を提供することが望ましい。

【0003】本発明はある種のアルコキシ型硬化剤によって硬化されるRTVシリコン組成物においてシリカ充填剤をその場で処理する処理剤としてシアノ官能性アルコキシシランを使用する場合により高い適用速度及び改良されたチキソトロピー挙動を有するシーラント組成物が得られるであろうとの知見に基づくものである。

【0004】一液型RTVシーラント組成物の適用速度はRTVシリコン組成物の製造に使用されるシリカ充填剤の表面上に過度に多量の単離されたシラノールが存

6

在することによって悪影響を受けることが認められている。シラノールの存在はシラノール-シラノール間及びシラノール-メトキシ間の縮合反応を生起する傾向があり、かかる反応はシーラントの適用速度を低下させる。

【0005】本発明はシアノ官能性アルコキシシランが単離された充填剤のシラノールとその場で反応してシリレートを形成しかつシリカ表面をキャップし、それによって望ましくない充填剤-充填剤間及び充填剤-重合体間の相互反応を排除しかつより高い適用速度をもつシーラントを与えるであろうことの知見に基づくものである。同時に、充填剤表面に存在するNC-基を水素結合網状構造の形成に利用することができ、かくしてシーラントのチキソトロピー挙動を全体として高めることができる。シアノ官能性アルコキシシランのこの最後に述べた作用は低粘度のポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン重合体を使用する場合に特に重要である。

【0006】RTVシリコンゴム組成物中にスカベンジャー化合物を使用してメタノール、シラノール又は水からの過剰のヒドロキシル基と反応させることは当該技術において既知である。かかるスカベンジャーの使用については、たとえば米国特許第4,395,526号明細書(Whiteら)、米国特許第4,483,973号及び同第4,528,353号明細書(Lucasら)及び米国特許第4,417,042号明細書(Dziark)に記載されているから参照されたい。Whiteら及びLucasらの特許明細書に記載されているスカベンジャーはアミン官能性アルコキシシラン化合物であり、一方Dziarkの特許明細書に記載されているスカベンジャーはシリコーン窒素化合物である。これらの特許文献に記載されているスカベンジャー化合物は充填剤の表面から望ましくないシラノール基を除去するのに有効であるが、これらの化合物はシーラントのチキソトロピー挙動に関して何等かの効果をもつとは考えられない。

【0007】一液型アルコキシ硬化剤使用RTVシリコン組成物にシアノ官能性ポリアルコキシシランを使用することも当該技術において既知である。この技術はたとえば米国特許第4,483,973号及び同第4,528,353号明細書(Lucasら)及び米国特許第4,472,551号明細書(Whiteら)に記載されているので参照されたい。Lucasらの特許明細書に記載される組成物においては、シアノ官能性ポリアルコキシシランは自己粘着剤、すなわち接着促進剤として使用されている。これらの組成物においては、充填剤上の過剰のヒドロキシル基はアミン官能性アルコキシシランスカベンジャー化合物によって除去されるものであって、接着促進用のシアノ官能性ポリアルコキシシランによって除去されるものではない。

【0008】前記引用したWhiteらの特許明細書はそこで意図されるRTV組成物の製造のための好ましい方法は実質的に無水の条件下で、ポリアルコキシ末端オルガ

ノポリシロキサン、充填剤及び混合物中のヒドロキシル官能基の実質的な除去を達成するに十分な量のポリアルコキシシランの混合物を攪拌する方法であることを開示している。その後、縮合触媒、架橋用シラン及びその他の成分を添加し得る。While らの特許明細書はヒドロキシル基用の有機スカベンジャーの使用について記載している。

【0009】

【発明の概要】本発明の主目的はより高い適用速度及び改良されたチキソトロピー挙動をもつ改善された一液型 R T V シリコン組成物を提供することにある。

【0010】本発明の別の目的は一液型 R T V シリコン組成物により高い適用速度及び改良されたチキソトロピー挙動を付与するレオロジー増強用添加剤を提供することにある。

【0011】本発明のさらに別の目的は改良された適用速度及びチキソトロピー挙動をもつ一液型 R T V シリコン組成物の製造法を提供することにある。

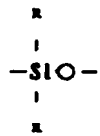
【0012】これらの目的及びその他の目的は本発明において達成される。

【0013】本発明は、重量で、つぎの成分 (A) - (E) :

(A) 重量で、

(1) 25℃で約100ないし約1,000,000センチポイズの粘度をもち、各重合体鎖末端の珪素原子が少なくとも2個のアルコキシ基を末端置換基として有しかつオルガノ基がC₁₋₁₃の一価炭化水素基であるポリジオルガノシロキサン100部;たゞし該ポリジオルガノシロキサンは(a)実質的に無水の条件下、0℃ないし180℃の範囲の温度において、つぎの成分 (i) - (iii) :

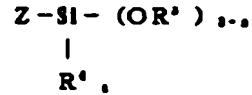
(i) 式:



(式中、RはC₁₋₁₃の一価の置換又は非置換炭化水素基である)の化学結合単位から本質的になるシラノール末端ポリジオルガノシロキサン100部、(ii) 架橋剤0-10部、及び(iii) ルイス酸と置換グアニジン、アミン及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物との組合せからなる末端キャッピング用触媒の有効量、の混合物を含んでなる室温硬化性物質をシラノール末端ポリジオルガノシロキサンの末端カップリングを達成するに十分な時間攪拌し;そして(b)工程(a)の混合物を(iv) ヒドロキシル基用のシラザンスカベンジャーの有効量と接触させることからなる方法によって製造されたものとする。;

(2) 補強用充填剤約5ないし約40部;及び

(3) 式:

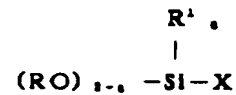


(式中、各R^a及びR^bは独立的に1ないし約18個の炭素原子をもつ一価の炭化水素基又は置換炭化水素基であり、aは約0ないし約2の範囲の数であり、そしてZは飽和、不飽和又は芳香族シアノ官能性炭化水素基である)をもつシアノ官能性ポリアルコキシシラン約0.1ないし約3部;を含んでなる混合物、すなわち(A)(1)、(A)(2)及び(A)(3)を含んでなる混合物、を50℃を超える温度で、充填剤上のヒドロキシル基のシリル化を達成するに十分な時間攪拌することによって得られる生成物;

(B) 縮合触媒の有効量;

(C) ヒドロキシル官能基用のスカベンジャー化合物約0.1ないし約10.0部;

(D) 一般式:



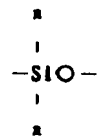
(式中、R及びR^cはC₁₋₁₃の一価の炭化水素基であり、aは0ないし3の範囲の数であり、そしてXはさらにエーテル、エポキシ、イソシアナト、シアノ、アクリルオキシ及びアシルオキシ基からなる群から選んだ官能基で置換されていてもよい飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である)をもつ接着促進剤約0ないし約2部;及び

(E) ポリアルコキシシラン架橋剤約0ないし約5部;を含有してなる改良された適用速度及びチキソトロピー挙動をもつ貯蔵安定性の一液型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供するものである。

【0014】

【詳細な開示】本発明の組成物の成分(A)(1)は重合体鎖の各末端に少なくとも2個のアルコキシ基を末端置換基として有しかつ25℃で約100ないし約1,000,000センチポイズ、好ましくは25℃で約5,000ないし約200,000センチポイズの範囲の粘度をもつジオルガノポリシロキサンであり、該ジオルガノポリシロキサンは、(a)実質的に無水の条件下、0℃ないし180℃の範囲の温度で、つぎの成分(i) - (iii) :

(i) 式:



(式中、RはC₁₋₁₃の一価の置換又は非置換炭化水素基である)の化学結合単位から本質的になるシラノール末

端ポリジオルガノシロキサン100部、(ii) 架橋剤0ないし10部、及び(iii) ルイス酸と置換グアニジン、アミン及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物との組合せからなる末端キャッピング用触媒の有効量、の混合物を含んでなる室温硬化性物質をシラノール末端ポリジオルガノシロキサンの末端カップリングを達成するに十分な時間攪拌し；そして(b) 工程(a)の混合物を(iv) ヒドロキシル基用のシラザンスカベンジ*

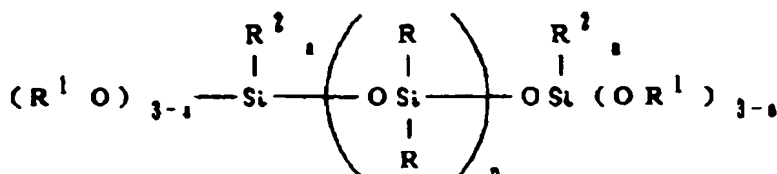
*ヤーの有効量と接触させることからなる方法によって製造されたものである。

【0015】成分(A)(1)のポリジオルガノシロキサンのオルガノ基はC₁₋₁₅の一価炭化水素基である。

【0016】好ましくは、成分(A)(1)を構成する重合体は一般式(I)：

【0017】

【化5】

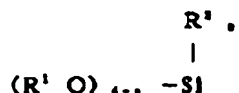


(式中、各R及びR²は独立に置換又は非置換のC₁₋₁₅の一価の炭化水素基であり、R¹はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルケトン基、アルキルシアノ基から選んだC₁₋₅脂肪族有機基又はC₁₋₁₅のアラルキル基であり、nは約50ないし約2500の範囲の整数でありそしてaは0又は1の整数である)を有する。

【0018】式(I)において、Rは好ましくはC₁₋₁₅の一価の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基及びシアノアルキル基から選んだ基であり、R¹は好ましくはC₁₋₅のアルキル基又はC₁₋₁₅のアラルキル基であり、そしてR²は好ましくはメチル、フェニル又はビニル基である。R、R¹及びR²はそれぞれメチル基であることがもっとも好ましい。

【0019】成分(A)(1)の重合体中の末端珪素原子は上記したところに従って少なくとも2個のアルコキシ基をもたなければならずかつ3個までのアルコキシ基を有し得る。

【0020】式(I)の重合体はここに参考文献として引用する米国特許第4,515,932号明細書(Chung)に記載される方法に従って製造される。この方法においては、重合体は25℃で100ないし1,000,000センチポイズの範囲の粘度をもち、オルガノ基が一価炭化水素基であるシラノール末端ジオルガノポリシロキサン重合体を式：



(式中、R¹、R²及びaはさきに定義したとおりである)のポリアルコキシシラン架橋剤と、末端カップリング用触媒の存在下で、反応させることによって製造される。

【0021】式(I)の重合体の製造における末端カップリング反応はアルコキシシランとシラノール末端ジオルガノポリシロキサン重合体の一種又はそれ以上とをブレンドした酸、ルイス酸、ステアリン酸処理炭酸カル

シウム及びアミン及びそれらの混合物からなる群から選んだ末端カップリング触媒の存在下で混合することによって行なわれる。アミンは第1級、第2級又は第3級アミンのいずれでも使用し得る。アミンはより塩基性であるほど触媒として良好である。もっとも好ましい触媒は上述した酸の一つであり、もっとも好ましくはかかる酸の一つとアミンとの組合せである。末端カップリングが完了した後、シラザン(たとえばヘキサメチルジシラザン)を添加してアミン塩触媒を不活性化して貯蔵安定性の重合体を得る。かかる触媒及び末端カップリング反応についての詳細はさきに引用した米国特許第4,515,932号明細書(Chung)に記載されているので参照されたい。

【0022】成分(A)(1)の重合体を上記Chungの米国特許明細書に記載の方法に従って製造することは本発明にとって臨界的である。というのは、溶解NH₃(シラザン不活性化剤の加水分解の副生成物である)の触媒量の存在は後記式(II)のシアノ官能性ポリアルコキシシラン(成分(A)(3))及びフュームドシリカ上の残存表面シラノールの加水分解のための触媒として作用するからである。

【0023】成分(A)(2)は補強用充填剤、好ましくはヒュームドシリカである。その他の充填剤を補強用充填剤とともに使用することができる。これらの他の充填剤の例は二酸化チタン、珪酸ジルコニウム、シリカエーロゾル、酸化鉄、珪藻土、カーボンブラック、沈降シリカ、ガラス繊維、ポリ塩化ビニル、石英粉末、炭酸カルシウム等を包含する。

【0024】補強用充填剤は典型的には本発明の組成物中にポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100重量部当り約5ないし約40重量部、好ましくは約10ないし約20重量部、もっとも好ましくは約15ないし約20重量部の範囲の量で存在させる。

【0025】全充填剤(すなわち補強用充填剤及び他の型の充填剤)の使用量は意図される用途に従って広い範囲内で変動し得る。たとえば、ある種のシーラントとし

11

での使用においては、本発明の室温硬化性組成物は充填剤を配合せずに使用し得る。結合剤の製造用に本発明の室温硬化性組成物を使用する場合のような他の用途においては、ポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン100重量部当り700重量部又はそれ以上の充填剤を使用し得る。

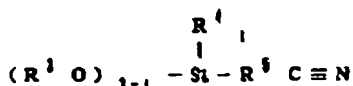
【0026】本発明の組成物はまた建設用シーラント及びコーキングコンパウンドとしても使用し得る。したがって、充填剤の正確な量は本発明の組成物が使用されるべき用途及び使用される充填剤の種類のような因子によって左右されるであろう。

【0027】シリカ充填剤はオクタメチルシクロテトラシロキサンのような活性化剤で予備処理することがしばしば有利である。

【0028】成分(A)(3)は一般式(II)；

【0029】

【化6】



(式中、各R¹及びR²は独立的に1ないし18個の炭素原子をもつ一価の炭化水素基又は置換炭化水素基であり、R²はC₁₋₁₈の二価の炭化水素基であり、そしてtは約0ないし約3の範囲の数である)をもつシアノ官能性ポリアルコキシシランである。

【0030】式(II)の化合物において、R¹及びR²はアルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピル基等；アルケニル基、たとえばビニル、アリル基等；シクロアルキル基、たとえばシクロヘキシル、シクロヘプチル基等；単核アリール基、たとえばメチルフェニル基等；及びフルオルアルキル基、たとえば3,3,3-トリフルオルプロピル基、であり得る。好ましくは、R¹及びR²はメチル基及びエチル基から選ばれ、R¹及びR²がともにメチル基であることがもっとも好ましい。R²は好ましくは2-12個、より好ましくは2-8個の炭素原子をもつアルキレン又はアリーレン型の置換又は非置換の二価炭化水素基であることが好ましい。

【0031】上記の式(II)の範囲内の好ましい特定の化合物はγ-シアノプロピルトリメトキシシランである。他の特定の化合物はつぎのものを包含する。

【0032】3-(シアノエトキシ)-3-メチルブチニルトリメトキシシラン

β-シアノエチルメチルジメトキシシラン

β-シアノエチルトリエトキシシラン

β-シアノエチルトリメトキシシラン

2-シアノエチルメチルジエトキシシラン

3-シアノプロピルトリエトキシシラン

シアノプロピルメチルジメトキシシラン

1-シアノエチルトリス(メトキシエトキシ)シラン。

12

【0033】式(II)の範囲内の化合物の製造法はたとえばに参考文献として引用する米国特許第4,483,973号及び同第4,528,353号明細書(Lucasら)に記載されている。これらの化合物はシアニ化オレフィンとトリクロル水素化シランとを白金触媒の存在下で反応させて所望の中間体を製造し、ついでこの中間体をアルコキシ化して好ましくはγ-シアノプロピルトリメトキシシランを製造するという方法によって製造し得る。したがって、特定の型の一反応はたとえばシアニ化アリルとトリクロルシランとの反応であり得る。この反応においては、メトキシ化中間体を白金触媒を用いる付加反応に使用した場合にはメトキシ基がシアナイド基と反応して所望の生成物の収率を低下せしめるので、クロルシランをシアナイドと反応させるものである。

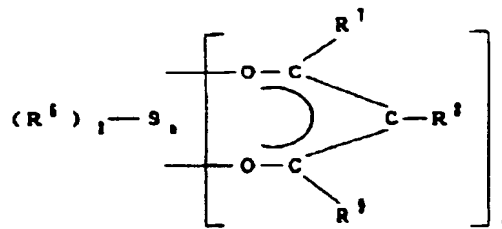
【0034】本発明の組成物における成分(A)(3)として使用される好ましいシアノ官能性ポリアルコキシシランはシアノアルキルトリアルコキシシランであり、もっとも好ましくはシアノエチルトリメトキシシランである。

20 【0035】成分(A)(3)は本発明の組成物中に全組成物の重量に基づいて約0.1ないし約3.0重量部、好ましくは約0.2ないし約1.0重量部、もっとも好ましくは約0.3ないし約0.8重量部の範囲の量で存在する。

【0036】成分(B)は錫縮合触媒である。この触媒は一般式(III)；

【0037】

【化7】



(式中、R⁴はC₁₋₁₈一価炭化水素基及び置換一価炭化水素基であり、そしてR¹、R²及びR³は水素、R⁴、OR⁴、-Si(R⁴)₃、-OSi(R⁴)₃、アリール、アシル及びニトリル基からなる群から選んだ同一でも異なってもよい一価の基である)のジオルガノ錫ビス-ジケトネート縮合触媒であり得る。

【0038】式(III)のR⁴の範囲に包含される基はたとえばフェニル、トリル、クロルフェニル、ナフチルのようなC₆₋₁₈アリール基及びハロゲン化アリール基；C₁₋₁₈脂肪族、脂環族基及びそれらのハロゲン化誘導体基、たとえばシクロヘキシル、シクロブチル；メチル、エチル、プロピル、クロルプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビニル、アリル及びトリフルオルプロピル基のようなアルキル及びアルケ

13

ニル基及びそれらのハロゲン化誘導体基である。

【0039】式(III)の範囲内に包含される錫縮合触媒の若干の例はつぎの化合物を包含する。

【0040】ジ(n-ブチル)錫ビス(アセチルアセトネート)；ジ(n-ブチル)錫ビス(ベンゾイルアセトネート)；ジ(エチル)錫ビス(ラウロイルアセトネート)；ジ(メチル)錫ビス(ピバロイルアセトネート)；ジ(n-オクチル)錫ビス(アセチルアセトネート)；ジ(n-プロピル)錫ビス(1, 1, 1-トリフルオルアセチルアセトネート)；ジ(n-ブチル)錫ビス(エチルアセトアセテート)；及びジ(n-ブチル)錫(アセチルアセトネート)(エチルアセトアセテート)。

【0041】錫縮合触媒はまたたとえばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジベンゾエート、ジメチル錫ジブチレート及びジメチル錫ジネオデカノエートのようなジオルガノ錫ジカルボキシレートであり得る。

【0042】本発明における使用に適する他の錫触媒はたとえばカルボメトキシフェニル錫トリスベレート、錫オクトエート、イソブチル錫トリセロトエート、トリエチル錫タートレート、錫オレエート、錫ナフテネート、ブチル錫トリ-2-エチルヘキソエート、及び錫ブチレートを含む。

【0043】本発明における使用に好ましい錫触媒はジ(n-ブチル)錫ビス(アセチルアセトネート)又はジブチル錫ジアセテートである。

【0044】触媒の有効量は一般に約0.01ないし約2.0重量部、好ましくは約0.1ないし約1.0重量部、もっとも好ましくは約0.2ないし約0.4重量部である。

【0045】成分(C)はヒドロキシル官能基用のシリコンスカベンジャー化合物である。

【0046】スカベンジャー化合物は当該技術において既知である任意のスカベンジャーであり得る。本明細書において、用語“スカベンジャー”はシリコン組成物中の遊離ヒドロキシル基と反応してこれらのヒドロキシル基と結合しかくしてこれらのヒドロキシル基が組成物中のアルコキシ基と反応するのを阻止するような官能基をもつ任意の化合物として定義される。この点で、スカベンジャーはスカベンジャー作用を果す基とともにアルコキシ基を含む後に説明するとき統合された架橋剤-スカベンジャーであり得る。

【0047】本発明のRTV組成物に使用するに適するスカベンジャー化合物はたとえばここに参考文献として引用する米国特許第4,895,918号(Lucas)、同第4,417,042号(Dziark)、同第4,467,063号(Lockhart)、同第4,477,625号(Lockhart)、同第4,499,229号(Lockhart)、同第4,499,230号(Lockhart)、同第

14

4,395,526号(Whiteら)及び同第4,472,551号(Whiteら)明細書に記載されている。

【0048】本発明における使用に適するスカベンジャーの例は前記米国特許第4,895,918号明細書(Lucas)に記載される非環式シラノールスカベンジャー及び環式シリル窒素型スカベンジャーを含む。

【0049】本発明のRTV組成物においてスカベンジャーとして使用し得るスカベンジャー化合物の別の一群は式(IV)：

$$(R^1)_c,$$

$$|$$

$$(R^1 O)_{4-(c+f)} - Si - (X)_f,$$

(式中、 R^1 及び R^2 はさきに定義したとおりであり、そしてXはシラジル、環式アミド、アミド、アミノ、カルバマト、エノキシ、イミダト、イソシアナト、オキシマト、チオイソシアナト及びウレイド基からなる群から選んだ加水分解性易脱離基であり、cは0ないし3の整数であり、fは1ないし4の整数であるが、c+fの合計は1ないし4の範囲にあるものとする)をもつシランである。

【0050】式(IV)の範囲内のスカベンジャーはたとえばさきに引用した米国特許第4,895,918号(Lucas)及び同第4,395,526号(Whiteら)明細書に記載されている。

【0051】同様に、米国特許第4,467,063号明細書(Lockhart)に記載されているN-シリル置換イミダゾール、米国特許第4,499,230号明細書(Lockhart)に記載されているゼオライト、及び米国特許第4,472,551号明細書(Whiteら)に記載されている有機スカベンジャーも本発明において使用するに適當である。

【0052】その他の適当なスカベンジャーの例はさきに引用した米国特許第4,499,229号及び同第4,477,625号明細書(Lockhart)に記載されている珪素含有スカベンジャーを含む。

【0053】これらの珪素含有スカベンジャーは一般式：

$$[O_0.54]$$

$$[化8]$$

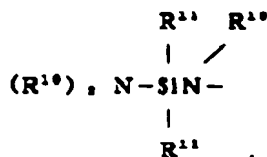
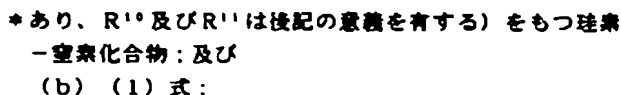
$$= Si - (X)_d,$$

(式中、Xはさきに定義したとおりであり、dは0ないし4の整数であり、そしてXによって満たされ得る原子価以外のSiの残りの原子価はSi, H, C, O, N, P, S, 周期律表IIa, IVa, Va, VIa, VIIa及びVIII族の遷移元素及びそれらの混合物から選んだ原子によって満たされ得るものとする)を有するものである。

【0055】本発明のRTV組成物に使用するに好ましいスカベンジャーはつぎの群(a)及び(b)：

(a)式：

16



10 【0058】スカベンジャーは本発明の組成物中にポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100重量部当たり約0.1ないし約10重量部、好ましくは約0.5ないし約5.0重量部、もっとも好ましくは約1.0ないし約2.0重量部の範囲の量で存在する。

【0059】スカベンジャーを本発明の組成物中に存在させるべきか否かは使用される金属触媒に関係する。ジオルガノ金属ビス-ジケトン錯体を金属触媒として使用する場合には一般にスカベンジャーを必要としない。しかしながら、ジオルガノ金属ジカルボキシレート錯体を金属触媒として使用する場合にはスカベンジャーを使用しなければならない。

20

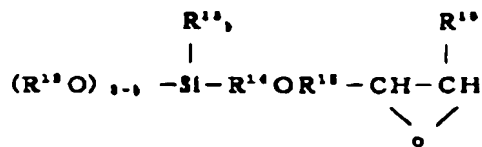
【0060】使用する場合、スカベンジャーは本発明の組成物中に約0.1ないし約10重量部、好ましくは約0.5ないし約5.0重量部、もっとも好ましくは約1.0ないし約2重量部の範囲の量で存在させる。

【0061】本発明のRTV組成物はさらに一般式(V)：

$$(R^{12}O)_{n-1} - Si - Z$$

(式中、 R^{12} 及び R^{13} は C_{1-6} の一価の炭化水素基であり；Zはさらにエーテル、エポキシ、イソシアナト、シアノ、アクリルオキシ及びアシルオキシ基からなる群から選んだ官能基によって置換されていてもよい飽和、不飽和又は芳香族炭化水素残基であり；そしてbは0ないし3の範囲である)をもつ接着促進剤(成分(D))を含有し得る。

【0062】成分(D)は好ましくは一般式(VI)



(式中、 R^{12} 及び R^{13} は C_{1-6} の一価の炭化水素基であり； R^{14} 及び R^{15} は C_{2-12} の二価の炭化水素基であり； R^{16} は水素及び C_{1-6} の一価の炭化水素基からなる群から選んだ一員であり；そして b は0ないし3である)をもつ接着促進剤である。

【0063】式(V)及び(VI)の範囲内の適当な接着促進剤及びそれらの製造法はさきに引用した米国特許第

17

4, 483, 973号明細書(Lucasら)に記載されている。

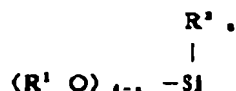
【0064】式(VI)において、 $R^{1'}$ 及び $R^{2'}$ はアルキレン、アリーレン、アルキレンアリーレン基のような任意の二価炭化水素基であることができかつ該基はハロゲン基、エーテル基、エステル基及びその他の炭化水素基のような種々の基で置換されていてもよく又は非置換であることもできる。 $R^{1'}$ は水素又は一価炭化水素基であることができ、好ましくは水素である。上記式(VI)の範囲内の化合物の例はア－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ア－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ア－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、及びア－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、及びエポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、及びエポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランを包含する。式(VI)の範囲内のもっとも好ましい化合物はア－グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

【0065】式(V)及び(VI)の化合物はシリコン製造業者によって文献に記載のごとく製造することができあるいは特殊化学品供給業者から取得することができる。

【0066】かかる化合物を製造する方法においては、アリルグリシジルエーテルとトリメトキシ水素化シランとを白金触媒の存在下に反応させる。この一般的方法に従って上記式(V)の範囲内の他の化合物を製造することができる。

【0067】接着促進剤は本発明の組成物中にポリアルコキシ末端ポリジオルガノシロキサン(A)100重量部当り約0.6ないし約5重量部、好ましくは約0.8ないし約1.6重量部、もっとも好ましくは約1.0ないし約1.6重量部の量で存在させる。接着促進剤が0.6重量部より少ない量で存在する場合にはプライマー不使用での改良された接着性を達成することはできないであろう。

【0068】本発明のRTV組成物はさらに成分(E)として一般式(VII)：



(式中、 R^1 、 R^2 及びaはさきに定義したとおりである)のポリアルコキシシラン架橋剤を含有し得る。

【0069】上記式(VII)によって表わされる化合物の代表的な例はメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシランを包含する。メチルトリメトキシシランが好ましい。

【0070】ポリアルコキシシラン架橋剤は本発明のRTV組成物中にポリアルコキシ官能性ポリジオルガノシロキサン(A)100重量部当り約0ないし約10重量

18

部、好ましくは約0.1ないし約2.0重量部、もっとも好ましくは約0.5ないし約1.0重量部の範囲内の量で存在し得る。

【0071】本発明の組成物はさらに25℃で10ないし5000センチポイズの粘度をもちかつオルガノ基が好ましくは1-8個の炭素原子をもつ一価炭化水素基であるトリオルガノシリル末端ジオルガノポリシロキサン(H)を約1ないし約50重量部含有し得る。かかる線状ジオルガノポリシロキサン重合体は可塑剤として有用である。好ましくは、かかる可塑剤はシラノール基を含有しないが、通常は約500ppmのシラノール基が存在する。さらに、そのオルガノ置換基はメチル基であることが好ましく、またその粘度は25℃で10ないし1000センチポイズの範囲であることが好ましい。

【0072】前述した可塑剤の代りに又はそれに加えて、本発明の室温硬化性組成物はさらに三官能価体、四官能価体又は三官能価体及び四官能価体の混合物を高割合で含むシロキサン液体(MD液体)を1ないし20重量部の割合で含有することが望ましい。一般に、かかる可塑剤は(i)モノアルキルシロキシ単位、シロキシ単位又はそれらの混合物25-60モル%、(ii)トリアルキルシロキシ単位1-6モル%；及び(iii)ジアルキルシロキシ単位34-74モル%を含んでなり、しかも該可塑剤液体は約0.1ないし約2重量%の珪素に結合されたヒドロキシル単位を含有する。

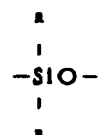
【0073】本発明の組成物はさらにその他の化合物、たとえば白金のような触媒化剤も含有し得る。

【0074】本発明のRTV組成物の製造のために使用される方法は臨界的である。特に、改良された適用速度及びチキソトロピー挙動シーラントとしての特性の達成は製造中の成分の添加順序に関係する。本発明の貯蔵安定性、室温硬化性シリコン組成物は、つぎの工程：

(I)重量で、つぎの成分(i)-(iii)：

(i)25℃で約100ないし約1,000,000センチポイズの粘度をもち、各重合体鎖末端の珪素原子が少なくとも2個のアルコキシ基を末端置換基として有しかつオルガノ基が C_{1-15} の一価の炭化水素基であるポリジオルガノシロキサン100部；ただし該ポリジオルガノシロキサンは(a)実質的に無水の条件下0℃ないし180℃の範囲の温度で、つぎの成分(i)-(iii)；

(i)式：



(式中、Rは C_{1-15} の一価の置換又は非置換炭化水素基である)の化学結合単位から本質的になるシラノール末端ポリジオルガノシロキサン100部；

(ii) 架橋剤0ないし10部；及び

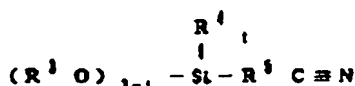
(iii) ルイス酸と置換グアニジン、アミン及びそれらの混合物からなる群から選んだ化合物との組合せからなる末端キャッピング用触媒の有効量；の混合物を含んでなる室温硬化性物質をシラノール末端ポリジオルガノシロキサンを末端カップリングを達成するに十分な時間攪拌し；そして(b)工程(a)の混合物を(iv)ヒドロキシル基用のシラザンスカベンジャーの有効量と接触させることからなる方法によって製造されたものとする；

(2) 補強用充填剤約5ないし約20部；及び

(3) 式：

【0075】

【化9】



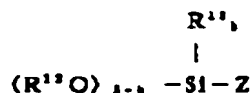
(式中、各R³及びR⁴は独立的に1ないし約18個の炭素原子をもつ一価の炭化水素基又は置換炭化水素基であり、R³はC₁₋₁₂の二価の炭化水素基であり、そしてjは約0ないし約3の範囲の数である)をもつシアノ官能性ポリアルコキシシラン約0.1ないし約3部；を含んでなる混合物、すなわち(1)、(2)及び(3)を含んでなる混合物を50℃を超える温度で充填剤上のヒドロキシル基のシリル化を達成するに十分な時間、典型的には約1ないし約5分間、攪拌し；そして

(II) 工程(I)の反応生成物(A)を、つぎの成分(B)-(E)：

(B) 銅錯合触媒の有効量；

(C) ヒドロキシル官能基用のスカベンジャー化合物約0.1ないし約10.0部；

(D) 一般式：



(式中、R¹²及びR¹³はC₁₋₁₂の一価の炭化水素基であり、Zはさらにエーテル、エポキシ、イソシアナト、シアノ、アクリルオキシ及びアシルオキシ基からなる群から選んだ官能基で置換され得る飽和、不飽和又は芳香族炭化水素残基であり、そしてjは0ないし3である)をもつ接着促進剤約0ないし約2部；及び

(E) 架橋用ポリアルコキシシラン約0ないし約5部；と無水の条件下で十分混合する；工程からなる方法によって製造される。

【0076】本発明のRTV組成物は種々の基体、特に石工基体上に被覆し得る。適当な基体の例はアルミニウム、ガラス、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル及びコンクリートを包含する。

【0077】

【実施例の記載】つぎに本発明を例証する目的で実施例

を示す。これらの実施例は単に本発明の好ましい実施態様を例示するもので、何等本発明を限定するものではない。実施例中、すべての部は重量部である。

【0078】実施例

以下の実施例において、用語“CETMS”は2-シアノエチルトリメトキシシランを表わし、用語“D₁”はオクタメチルシクロテトラシロキサンを表わす。

実施例1

実施例1はウエルナー・ブライデラー(Werner-Pfleiderer)型二軸スクリー押出機を使用してCETMS-変性RTV組成物を連続的に製造する方法を説明する。特に本実施例はCETMS含量と得られるシーラントの押出速度との関係を例証するものである。

【0079】押出機のすべての部位を75℃に加熱した。押出機のバレル1に、D₁で処理されたヒュームドリルカ充填剤17重量部、ヘキサメチルジシラザン0.5重量部を含みかつ130.000センチボイズの粘度をもつメチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサン60重量部及びCETMS0.75重量部(すなわちシーラントの0.5重量%)を連続的に添加した。バレル8には、130.000センチボイズの粘度をもつメチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサン40重量部、25℃で約30.000センチストークスの粘度をもつメチルポリシロキサン液体17.5重量部及び25℃で50センチボイズの粘度をもつ脱蔵されたMDTシラノール含有液体17.5重量部を連続的に添加した。バレル11には脱気用の真空を適用した。バレル12には、ジブチル銅ジアセテート0.36重量部、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.38重量部、1,3,5-トリス-トリメトキシシリルプロピルイソシアヌレート0.75重量部、ヘキサメチルジシラザン3重量部及びメチルトリメトキシシラン1.05重量部を連続的に添加した。RTVシーラントは40ポンド/時の速度で連続的に製造された。

実施例2-4

実施例2-4においては、CETMSをそれぞれ0%、0.3%及び0.7%使用して実施例1の方法を反復した。適用速度は1/8インチの開口部をもつノズルを取付けたセムコチューブ(Semco Tube)から90psiで1分間に押出されるシーラントの重量を測定することによって決定した。100g/分未満の適用速度値は許容し得ないほど低い値であると考えられる。

【0080】図1から認め得ることく、適用速度はCETMSの添加量が高いほど増加する。

実施例5-8

130.000センチボイズの粘度をもつメチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサンの代りに20.000センチボイズの粘度をもつメチルジメトキシ末端ポリジメチルシロキサンを使用して実施例1-4の方法を反復した。実施例5はCETMS含量とシーラントのチキ

21

ソトロピー挙動との関係を実証する。

【0081】シーラントのチキソトロピー挙動の尺度としてボーイングフロー (Boeing Flow) 試験法を採用した。結果を図2に示す。0.3インチを超えるフロー値は許容し得ないほど高いと考えられる。

【0082】図2から認め得るごとく、ボーイングフロー値はCETMSの添加量が増加するほど減少し、これはより良好なチキソトロピー挙動が付与されることを示している。

実施例9

実施例9はCETMSをウエルナー・プライデラー型押出機のパレル12中にシリコン配合物として添加することによりCETMS変性RTV組成物を連続的に製造する方法を例示するものである。特に本実施例はCETMSをウエルナー・プライデラーミキサー中に導入する方法及び位置の臨界性を実証するものである。

【0083】CETMSを(7重量部の量で)ジブチルジシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピル (イソシアヌレート)、ヘキサメチルジシラザン及びメチルトリメトキシシランとの配合物として添加したことを除いて実

22

施例1を反復した。得られるシーラントの適用速度は95g/分でありそしてボーイングフロー値は0.75インチであった。この結果を、CETMSを実施例1-8に示したごとく押出機のパレル1中に別個に添加してその他の成分の添加前に充填剤とその場で反応させた場合の適用速度220g/分及びボーイングフロー値0.1インチと比較した。

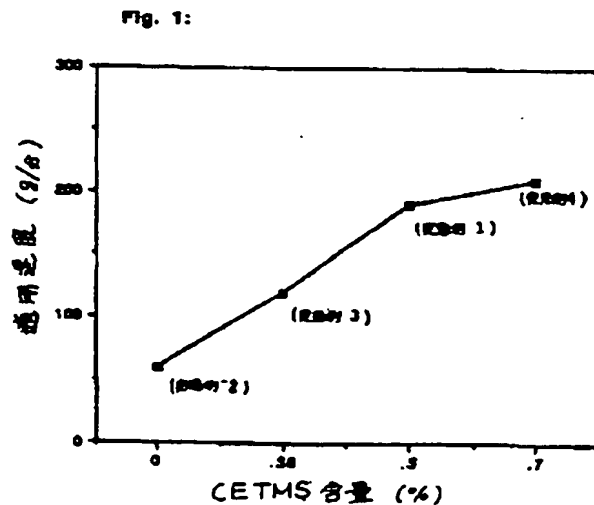
【0084】かくして、CETMSの添加のタイミングがRTV組成物の適用速度及びチキソトロピー挙動に影響を及ぼすことが明らかに認められる。

【図面の簡単な説明】

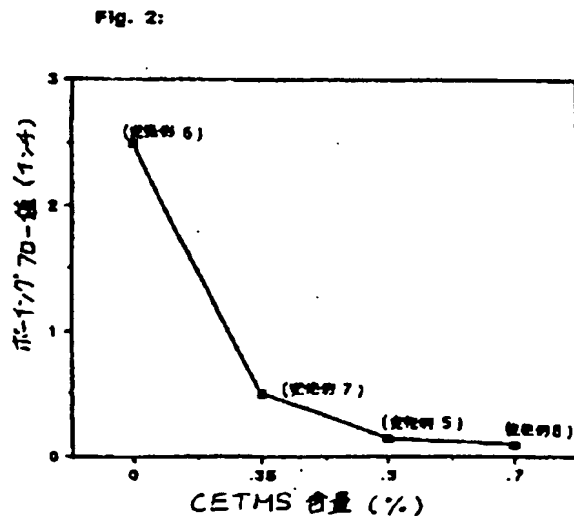
【図1】室温硬化性シリコン組成物の適用速度に及ぼす2-シアノエチルトリメトキシシラン (CETMS) 含量の影響を示す実施例1-4の実験データのグラフである。横座標はCETMS含量(%)、縦座標は組成物の適用速度 (グラフ/分) を表わす。

【図2】室温硬化性シリコン組成物のボーイングフロー値に及ぼすCETMS含量の影響を示す実施例5-8の実験データのグラフである。横座標はCETMS含量(%)、縦座標は組成物のボーイングフロー値 (インチ) を表わす。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.